

Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян

**Кислотно-основные равновесия
индикаторных красителей
в организованных растворах**

Монография

Харьков – 2014

УДК 544+544.77

ББК 24.5+24.6

В 62

Рецензенты:

В. И. Кальченко – директор Института органической химии НАНУ, доктор химических наук, член-корреспондент НАНУ;

В. И. Рыбаченко – заведующий отделом спектроскопических исследований Института физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко НАНУ, доктор химических наук, профессор;

Ю. В. Холин – заведующий кафедрой химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, доктор химических наук, профессор.

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 11 от 25 ноября 2013 года)*

Водолазкая Н. А.

В 62 Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.

В монографии рассмотрено целенаправленное изменение параметров ионных равновесий и спектральных характеристик органических кислот с использованием различного рода лиофильных наноразмерных дисперсий. Выявлены, охарактеризованы и интерпретированы особенности влияния различных наноразмерных систем на химическое равновесие реагентов. Обнаружено сильное дифференцирующее действие наночастиц в лиофильных дисперсиях по отношению к кислотной силе индикаторных красителей разных классов. Рассмотрены прикладные аспекты исследования – использование мицеллярных растворов различных ПАВ для осуществления мицеллярно-ферментативного гидролиза и получение стабильных ультратонких полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт с индикаторными красителями для их применения в качестве рН-сенсоров.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области физической химии растворов, коллоидной и аналитической химии.

УДК 544+544.77

ББК 24.5+24.6

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2014

© Водолазкая Н. А., Мчедлов-Петросян Н. О., 2014

© Дончик И. Н., макет обложки, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений и сокращений.....	11
Список сокращенных названий ПАВ.....	14
Глава 1. Влияние мицелл ПАВ разных типов и капель прямых микроэмульсий на равновесия индикаторов.....	15
1.1. Мицеллы ПАВ и микроэмульсии как среды для протекания протолитических реакций	15
1.1.1. Строение и свойства мицелл ПАВ и микроэмульсий типа «масло в воде».....	15
1.1.2. Особенности влияния лиофильных дисперсий на положение кислотно-основных равновесий.....	30
1.2. Влияние мицелл ПАВ разных типов на протолитические равновесия.....	41
1.2.1. Кислотная диссоциация сольватохромных бетаиновых индикаторов в мицеллярных средах.....	41
1.2.2. Специфические солевые эффекты в мицеллярных растворах катионных ПАВ, модифицированных гидрофобными анионами: исследования с помощью сольватохромных бетаиновых индикаторов.....	57
1.2.3. Влияние органических противоионов на диссоциацию кислотно-основных и сольватохромных индикаторов в мицеллярных растворах анионных ПАВ.....	69
1.2.4. Кислотно-основные и сольватохромные индикаторы в мицеллярных растворах ПАВ различных типов: проверка выполнения основных положений электростатической модели.....	79
1.2.5. Исследования протолитических равновесий флуоресцеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного и цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ, а также в смешанных катион-неионных и катион-цвиттерионных мицеллярных системах.....	102
1.2.5.1. Влияние мицелл цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ, модифицированных различными анионами, на кислотно-основные равновесия индикаторов.....	130
1.2.6. Ионные равновесия люминофоров в организованных растворах: влияние мицеллярного микроокружения на протолитические и фотофизические свойства родаминовых красителей.....	134
1.2.6.1. Протолитические и фотофизические свойства родамина Б.	134
1.2.6.2. Кислотно-основные равновесия различных родаминовых красителей в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ.....	144
1.2.6.3. Оценка электростатического потенциала поверхности мицелл с помощью гидрофобных родаминовых красителей.....	170
1.2.6.4. Спектральные характеристики и протолитические равновесия родаминлактамов в мицеллярных растворах анионного и неионного ПАВ.....	178

1.2.7. Инверсия констант ступенчатой диссоциации тимолфталейна как результат избирательного связывания нейтральной формы индикатора мицеллами.....	182
1.2.8. Ионные равновесия α -, β - и γ -динитрофенолов в мицеллярных растворах различных ПАВ: расчет констант связывания индикаторов псевдофазой и оценка электростатического потенциала заряженных поверхностей с помощью небольших по размеру молекулярных зондов.....	185
1.2.9. Растворы мицелл ПАВ как среды для осуществления холинэстеразного гидролиза с использованием флуорогенных субстратов.....	194
1.3. Диссоциация индикаторов в каплях прямых микроэмульсий.....	198
1.3.1. Кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых индикаторов в прямой микроэмульсии на основе катионного, анионного и неионного ПАВ.....	198
1.3.2. Прямая микроэмульсия на основе катионного ПАВ при высокой ионной силе объемной фазы как особая разновидность лиофильной дисперсной системы для проведения протолитических реакций: равновесия флуоресцеиновых индикаторов различного строения и гидрофобности.....	215
Итоги главы 1.....	235
Примечания к главе 1.....	242
Глава 2. Протолитические равновесия в водных растворах циклодекстринов.....	247
2.1. Селективное связывание реагентов макроциклическими молекулами в водных растворах.....	247
2.1.1. Взаимодействия «гость-хозяин» в водных растворах циклодекстринов.....	247
2.2. Влияние циклогептаамилозы (β -циклодекстрина) на кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых красителей в водных растворах.....	253
2.3. Протолитические равновесия тимолфталейна и фенолфталейна в растворах β -циклодекстрина.....	262
Итоги главы 2.....	265
Примечание к главе 2.....	266
Глава 3. Природа водных растворов каликсаренов и дендримеров: сравнение взаимодействий краситель–каликсарен (дендример) и краситель–мицелла ПАВ.....	267
3.1. Протекание протолитических реакций в водных растворах каликсаренов и дендримеров.....	267

3.1.1. Структура и свойства молекул каликсаренов и дендримеров.....	267
3.1.2. Системы: краситель + каликсарен (или дендример).....	275
3.2. Кисотно-основные равновесия индикаторов в водных растворах каликсаренов.....	280
3.2.1. Влияние катионных, анионных и неионных каликсаренов на протолитические равновесия индикаторов в водных растворах.....	280
3.2.2. Агрегация катионных четырех- и шестичленных каликсаренов в водном растворе и влияние агрегатов на кислотно-основное равновесие индикаторов.....	289
3.3. Изучение поведения катионных поли(пропиленимин)овых дендримеров в водном растворе с помощью кислотно-основных индикаторов.....	293
3.3.1. Протолитические равновесия индикаторов в растворах дендримеров различной гидрофобности.....	299
3.3.2. Сравнение кинетики обесцвечивания бромфенолового синего в растворе дендримера и в мицеллах катионного ПАВ.....	301
Итоги главы 3.....	303
Примечания к главе 3.....	305
Глава 4. Полиэлектrolитные щетки, пленки Ленгмюра-Блоджетт, наночастицы кремнезема, модифицированные катионным ПАВ, в водных растворах: связывание реагентов поверхностью и особенности влияния на кислотно-основные равновесия.....	306
4.1. Разновидности организованных систем: полиэлектролитные щетки, пленки Ленгмюра-Блоджетт, наночастицы кремнезема, модифицированные катионным ПАВ.....	306
4.1.1. Полиэлектролитные щетки: строение, свойства, поведение в растворах, способность к связыванию различных молекул и ионов.....	306
4.1.2. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт для изучения протолитических реакций.....	314
4.1.3. Свойства поверхности наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ.....	318
4.2. Влияние сферических полиэлектролитных щеток на протолитические равновесия в водных растворах.....	323
4.3. Пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие кислотно-основные и люминесцентные индикаторы.....	330
4.4. Поведение кислотно-основных индикаторов в водной суспензии наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ.....	349
Итоги главы 4.....	360
Примечание к главе 4.....	363

Глава 5. Взаимодействие реагентов с микроэмульсиями типа «вода в масле»: специфика протекания протолитических реакций в обращенных микрокаплях на основе Аэрозоля ОТ.....	364
5.1. Особенности обращенных микроэмульсий и взаимодействие реагентов с микрокаплями	364
5.1.1. Структура и свойства обращенных микроэмульсий.....	364
5.1.2. Состояние диспергированной воды, стабилизированной анионным ПАВ, в неполярном растворителе.....	369
5.1.3. О кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий.....	373
5.1.4. Кислотная диссоциация в микроэмульсиях «вода в масле»...	375
5.2. Протолитические равновесия ступенчато диссоциирующих флуоресцеиновых индикаторов в обращенной микроэмульсии на основе анионного ПАВ–Аэрозоля ОТ.....	379
5.3. Изучение состояния наноскопической воды в обращенной микроэмульсии. Проблема кислотности при определении параметров протолитических равновесий реагентов.....	392
Итоги главы 5.....	397
Примечание к главе 5.....	400
Заключение.....	401
Авторские публикации.....	407
Список литературы.....	411